PROGRAMME

N° 436

DES PRODUITS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

Préparés dans le laboratoire de l'École supérieure de Pharmacie

DE MONTPELLIER

COMME ÉPREUVE PRATIQUE DES 3e ET 4e EXAMENS

et dont la discussion publique aura lieu dans la séance du 28 janvier 1888

PAR

Louis CHABRE
Né à Gap (Hautes-Alpes)
INTERNE DES HÔPITAUX CIVILS DE MARSEILLE
(Concours 1885)

Pour obtenir le grade de Pharmacien de 1re classe

MONTPELLIER
IMPRIMERIE SERRE ET RICOME, RUE VIEILLE-INTENDANCE, 5
1888

École Supérieure de Pharmacie de Montpellier.

PROFESSEURS

MM. J.E. DIACON (I. P. ✿), DIRECTEUR. — *Chimie générale.*

J.-E. PLANCHON ✲ ✠✠ (I. P.✿) — *Histoire naturelle des médicaments. Botanique.*

F. JEANJEAN (I. P. ✿)..... — *Chimie analytique et Toxicologie.*

L. SOUBEIRAN ✠✠✠✠..... — *Pharmacie.*

A. IMBERT (A. ✿)..... — *Physique.*

COURS COMPLÉMENTAIRES ET AUXILIAIRES

MM. MASSOL, chargé du cours..... *Minéralogie et Hydrologie.*

COURCHET, chargé du cours... *Matière médicale.*

GAY, Agrégé ..... *Pharmacie Galénique.*

MALOSSE, Agrégé ..... *Chimie minérale.*

AGRÉGÉS

MM. Th. MALOSSE ✠ (A. ✿).

G. MASSOL.

L. COURCHET.

F. GAY.

Secrétaire : H. GOT (I. P. ✿).

Secrétaire honoraire: F.-J. BLAISE (A. ✿).

NOTA.— L'Ecole de pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats, dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE BIEN-AIMÉE

Reconnaissance filiale.

L. CHABRE.

PROGRAMME

DES PRODUITS

CHIMIQUES ET PHARMACEUTIQUES

PREMIÈRE OPÉRATION.

ACIDE FORMIQUE.

Glycérine. . . . . } aa parties égales.
Acide oxalique ordinaire. . }

En présence de la glycérine et sous l'influence de la chaleur, l'acide oxalique se dédouble en acide formique et acide carbonique (Berthelot). On opère dans un appareil distillatoire.

Préparation. — *Procédé de Lorin.* — On chauffe au bain-marie dans une cornue relativement grande (1) et munie d'un thermomètre, un mélange à parties égales

(1) Cette précaution à prendre est due au dégagement d'CO^2 qui se produit dans la réaction et qui augmente le volume du mélange.

d'acide oxalique et de glycérine commerciale. A 75° la réaction commence, et à 95° elle est en pleine activité. Au début, le dégagement d'acide carbonique se produit lentement, puis, quand la température s'élève, il devient plus abondant et alors distille en même temps de l'acide formique. Quand celui-ci ne distille plus qu'en très petite quantité et que le dégagement d'acide carbonique a cessé, on ajoute une quantité d'acide oxalique égale à la première et on continue ainsi l'opération en renouvelant l'acide oxalique. L'opération prend bientôt une marche régulière et donne un acide du titre de 56 p. 100 exempt de glycérine. En employant de l'acide oxalique desséché, on obtient un acide au titre moyen de 75 p. 100. Enfin, si l'on mêle cet acide à 75 avec de l'acide oxalique deshydraté, la température s'élève, le mélange devient liquide, puis se solidifie par cristallisation de l'acide oxalique. En décantant la partie liquide et la distillant, on recueille de l'acide formique ne contenant presque plus d'eau, mais non cristallisable.

Rendement. — 100 grammes d'acide oxalique donnent en moyenne 65 grammes d'acide formique à 56 p. 100.

Une étude approfondie du phénomène montre que la glycérine, tout en prenant part aux réactions, ne se trouve nullement altérée. Aussi peut-on, avec une quantité déterminée de glycérine, préparer une quantité relativement grande d'acide formique.

Ce procédé a de grands avantages sur le procédé de M. Berthelot, qui consiste à ajouter au mélange de glycérine et d'acide formique la moitié de son poids d'eau et à distiller à feu nu en ménageant la température.

Cette méthode donne un acide contenant 4 à 5 p. 100 d'acide formique et souillé de traces de glycérine entraînées mécaniquement.

Quand on veut avoir un acide formique normal entière-

ment privé d'eau et seul cristallisable à 0°, on sature l'acide faiblement chauffé par PbO pulvérisé, en ayant soin de ne pas en ajouter un excès, un formiate basique pouvant se former dans ces conditions. On porte à l'ébullition, on filtre la liqueur bouillante en l'additionnant de quelques gouttes d'acide formique et on laisse cristalliser par refroidissement. Après avoir soigneusement desséché les cristaux à l'étuve, on en retire l'acide par un courant de gaz sulfhydrique sec. On opère au moyen d'un vase chauffé au bain d'huile à 120° (1) et mis en communication avec un récipient bien refroidi.

DEUXIÈME OPÉRATION.

ÉTHER SULFURIQUE PURIFIÉ.

L'éther sulfurique étant devenu un produit industriel, les pharmaciens n'ont guère à se préoccuper que de sa purification. Au besoin, on pourrait préparer cet éther en faisant réagir 1000 parties d'acide sulfurique (So^4H^2) concentré sur 700 parties d'alcool à 95° (C^2H^5OH+aq). Le mélange est chauffé au bain de sable, à une température de 140° environ, dans une cornue tubulée, communiquant par le col avec un réfrigérant et par la tubulure avec un flacon à robinet contenant de l'alcool de la même densité que le premier et destiné à alimenter la cornue au fur et à mesure de la distillation. Le produit est condensé dans un réfrigérant bien refroidi.

La théorie des réactions qui s'opèrent entre ces deux corps est fondée sur une suite de doubles décompositions, dont l'explication est donnée par la thermochimie.

(1) Vers 200°, il se formerait un composé (CH^2OS).

En effet, à la température ordinaire, les réactions sont limitées et inverses

$$(1)\ C^2H^5OH + SO^4H^2 = SO^4HC^2H^5 + H^2O$$
$$(2)\ SO^4HC^2H^5 + H^2O = SO^4H^2 + C^2H^5OH.$$

Il ne peut donc se produire de l'éther. A 100°, l'acide éthylsulfurique, ($C^2H^5HSO^4$) agit sur une nouvelle dose d'alcool pour donner de l'éther et de l'acide sulfurique

$$C^2H^5OH + C^2H^5HSO^4 = C^2H^5OC^2H^5 + SO^4H^2.$$

Ici encore la réaction serait bientôt limitée, si on opérait en vase clos. Il n'en est plus de même dans un appareil distillatoire: l'éther et l'eau sont éliminés par distillation avec une partie de l'alcool et il ne reste dans le vase chauffé que de l'acide sulfurique et de l'acide éthysulfurique susceptibles de recommencer, sur l'alcool qu'on ajoute, un nouveau cycle de transformations.

Ainsi, théoriquement, une quantité limitée d'acide sulfurique peut éthérifier une quantité délimitée d'alcool.

En pratique, il éthérifie de 25 à 30 fois son poids d'alcool. En effet, l'expérience a démontré qu'il finissait par s'altérer et noircir par suite de la formation d'une grande quantité de produits secondaires (SO^2, huile de vin).

Les acides phosphorique, arsénique ou chlorhydrique, ainsi que le chlorure d'étain et le fluorure de bore, etc., peuvent produire la même réaction sur l'alcool.

Pour purifier l'éther ainsi obtenu ou l'éther du commerce, on le traite plusieurs fois avec $^1/_5$ de son volume d'eau, ou mieux d'une solution de chlorure de calcium à 30 p. 100, qui a l'avantage de dissoudre moins d'éther que ne le ferait de l'eau pure, puis par un lait de chaux destiné à saturer tous les acides non entraînés par le premier traitement. Il ne reste plus qu'à éliminer l'eau, ce qui s'obtient facilement en

mettant l'éther en contact avec $^1/_{10}$ de son poids de chlorure de calcium desséché et concassé. On agite à plusieurs reprises et, après 24 heures, on distille au bain-marie avec toutes les précautions que commande le danger du voisinage du feu avec un corps aussi inflammable que l'éther.

TROISIÈME OPÉRATION

CHLORAL HYDRATÉ

On commence par préparer le chloral anhydre qui s'obtient par l'action du chlore sur l'alcool absolu, ou tout au moins à 95°. On fait arriver un courant rapide et régulier (1) de chlore sec, d'abord dans l'alcool froid et additionné d'un peu de perchlorure de fer. Ce corps active la saturation de l'alcool et donne un meilleur rendement. Quand l'absorption se ralentit et que l'alcool se colore en jaune, on chauffe au bain-marie le ballon qui le contient, et graduellement on arrive à porter l'eau du bain-marie à l'ébullition. L'opération est terminée quand l'alcool n'absorbe plus de chlore.

Le produit brut est agité avec son volume double d'acide sulfurique. Ce réactif détruit ou dissout tous les composés autres que le chloral (acétals chlorés) et provoque un dégagement abondant d'acide chlorhydrique. On chauffe ensuite le mélange aussi longtemps qu'il se forme du gaz chlorhydrique, puis on distille. Le choral passe au voisinage de 100°, on le recueille et on le rectifie sur de la chaux afin de fixer l'acide chlorhydrique qui le souille. On répète une seconde fois le dernier traitement, en recueillant le liquide bouillant à 99°.

(1) Pour cela, il est bon d'employer du MnO^2 granulé.

La purification du choral peut encore se faire au moyen du chloral insoluble, qui n'est qu'une polymérisation du chloral, et qui se forme par l'action prolongée de l'acide sulfurique ou chlorhydrique sur le produit brut de l'action du chlore sur l'alcool, Ce corps se présente en masse solide, on la lave à l'eau, on la sèche à basse température, enfin on la soumet à la distillation ; vers 180°, elle se détruit en donnant des vapeurs de chloral. Le liquide provenant de la condensation de ces dernières est ensuite rectifié sur la chaux.

Les réactions dues à l'action du chlore sur l'alcool sont assez complexes. Elles sont de deux sortes: les unes de substitutions, les autres dites secondaires n'interviennent pas dans la formation du chloral. Parmi les produits de substitution se trouve le chloral, dont la formation se fait d'après les réactions suivantes.

D'abord le chlore transforme l'alcool en aldéhyde

$$C^2H^5OH + Cl^2 = CH^3 - COH + 2HCl$$

Le chlore, continuant à agir sur ce composé, exerce sur lui une action de substitution

$$2CH^3 - COH + 6Cl^2 = 2CCl^3 - COH + 6HCl$$

et transforme ainsi l'aldéhyde en chloral. On ne doit pas oublier que dans les produits secondaires se trouvent des quantités considérables de vapeurs d'éther chlorhydrique, qui rendent combustibles les gaz sortant de l'appareil. Aussi doit-on condenser ces vapeurs ou les diriger dans un lieu où ne se trouve aucune flamme.

Le chloral anhydre, traité dans un ballon avec 13 à 14 pour 100 d'eau distillée, se combine à ce liquide et donne l'hydrate de chloral qui cristallise après refroidissement du mélange.

Les cristaux sont fondus (50° à 60°), puis coulés sous forme de liquide déjà épaissi sur une feuille de papier à bords relevés.

Le chloral hydraté ainsi préparé contient toujours de l'acide chlorhydrique provenant de la purification incomplète du chloral anhydre. Pour l'en débarrasser, le meilleur moyen est de le faire cristalliser dans le sulfure de carbone, qui est son meilleur dissolvant. Il en dissout le $^1/_5$ de son poids à une température voisine de son point d'ébullition. Ainsi purifié, le chloral hydraté du commerce se présente sous forme de beaux prismes rhomboïdaux.

La valeur d'un hydrate de chloral se détermine par son titrage, basé sur la réaction suivante.

$$CCl^3 — COH + KOH = H — COOK + CHCl^3$$

On décompose un poids déterminé de chloral à essayer, par la potasse caustique. Sachant que l'hydrate de chlore pur donne 72,2 pour 100 de chloroforme, la quantité de chloroforme fourni par le chloral, sur lequel on opère, fera connaître son degré de pureté:

QUATRIÈME OPÉRATION.

QUININE HYDRATÉE.

$$C^{20}H^{24}Az^2O^2 + 3H^2O$$

La quinine est contenue dans les écorces des *Cinchonas* et dans celle de certains *Remigia*. Les écorces les plus riches (*C. calissaya*, *C. pitayo*) contiennent 3 à 4 pour 100 de quinine.

On obtient la quinine, en précipitant par l'ammoniaque un sel de quinine principalement le sulfate.

Sulfate de quinine officinal..	100 gr.
Eau distillée.....	2000 gr.
Acide sulfurique dilué au $^1/_{10}$	112 gr.
Ammoniaque liquide officinale	120 gr.

On dissout le sulfate de quinine officinal dans l'eau, en ajoutant l'acide sulfurique au $^1/_{10}$. On verse l'ammoniaque dans le mélange. La quinine, mise en liberté, se précipite, on laisse le tout en contact pendant 14 heures, en agitant de temps en temps. On la recueille ensuite sur un filtre et on la lave à l'eau distillée pour enlever l'eau-mère qui contient du sulfate d'ammoniaque ; quaud l'eau de lavage ne précipite plus par le chlorure de baryum, on sèche à l'air libre.

Dans l'industrie, on obtient la quinine par le traitement direct des quinquinas, mais on la transforme toujours en sel de quinine et principalement en sulfate de quinine.

Deux méthodes sont usitées : l'une appartient à Pelletier et Caventou et est appelée méthode classique, le principe est le suivant : On traite les quinquinas par un acide minéral étendu (HCl, par exemple), il se forme du chlorhydrate de quinine soluble. La solution, traitée par l'ammoniaque, fournit la quinine, que l'on change en sulfate.

La seconde méthode, qui est due à Thibomery, consiste à traiter les quinquinas broyés à la meule, par un lait de chaux ou une solution de carbonate de soude.

Le produit est ensuite agité avec de l'huile de schiste ou du pétrole lourd qui dissout les alcaloïdes.

Cette solution agitée avec de l'eau additionnée d'acide sulfurique, cède facilement ses alcaloïdes qui passent à l'état de sulfates. Ces sulfates sont ensuite purifiés.

Caractères du sel pur :

1° A 100°, 1 gr. doit laisser un résidu ne pesant pas moins de 0 gr. 85 (eau).

2° Combustible sans résidu.

3° Coloration peu sensible avec SO^4H^2 pur et concentré (salicine, matières sucrées, glucosides).

4° Dissolution complète dans SO^4H^2 dilué et froid (acides gras, amidon).

5° En solution, pas de trouble avec AzO^3Ag (chlorures).

6° Aucun dégagement d'ammoniaque avec NaOH (sels ammoniacaux).

Pour constater la présence de la cinchonine, on prend 1 gr. de sulfate de quinine, on le met dans un tube à essais avec 20 c. c. d'éther lavé à l'eau. On ajoute 2 c. c. d'ammoniaque qui précipite la quinine et la cinchonine. La quinine seule se dissout dans l'éther et la cinchonine apparaît entre la couche éthérée et la couche ammoniacale sous forme floconneuse.

CINQUIÈME OPÉRATION

COLLODION.

Nitre pulvérisé	400 gr.
SO^4H^2 concentré	600 —
Coton	
—	
Éther anhydre	64 —
Alcool à 95°	22 —
Fulmicoton	7 —
Huile de ricin	7 —

Le coton n'étant autre chose que de la cellulose (alcool polyatomique) peut se combiner aux acides pour former des éthers. En particulier, elle forme avec l'acide nitrique des éthers ou cellulosides nitriques dont la composition et les propriétés dépendent de la concentration de l'acide et surtout de son action plus ou moins prolongée sur le coton. Le fulmicoton destiné à la préparation du collodion n'étant pas un produit défini, mais bien un mélange de deux ou plusieurs variétés de nitro-cellulose, dans lequel toutefois domine le

celluloside octonitrique, on doit, dans sa préparation, ménager l'action de l'acide azotique. On peut l'obtenir en faisant usage soit de la formule indiquée ci-dessus, soit d'un mélange refroidi à 30°, de 1000 gr. d'acide sulfurique monohydraté et de 500 gr. d'acide azotique ordinaire, ce mélange servant à traiter 55 gr. de coton.

Il est cependant préférable d'employer le premier procédé. Il donne un produit beaucoup plus homogène et entièrement soluble dans le mélange d'éther et d'alcool.

On mélange le nitre et l'acide et on y ajoute le coton par petites portions. On foule avec la baguette le coton dans le mélange de manière à le diviser le plus possible, afin d'assurer le contact, et on continue à le remuer. Après 15 minutes environ, la réaction sur la cellulose étant terminée, on retire le coton, on le lave à grande eau jusqu'à ce qu'il n'ait plus de réaction acide. Il suffit ensuite de l'exprimer fortement, puis de le diviser en l'étirant entre les doigts et de le sécher à une basse température.

On doit prendre des précautions en maniant ce produit; il fait, en effet, explosion à une température moins élevée que le coton-poudre. Une température longtemps soutenue au même degré peut déterminer l'explosion qui ne se produisait pas au début; enfin, il est plus sujet à éprouver la décomposition spontanée.

Pour obtenir le collodion, on dissout le fulmicoton dans le mélange d'alcool et d'éther indiqué dans la formule. La présence d'une plus forte proportion d'alcool ou d'éther modifie les propriétés de la pellicule de fulmicoton que le collodion exposé à l'air laisse en s'évaporant. Ce mélange s'opère dans un vase de petit diamètre et d'une hauteur assez grande (une éprouvette qui serait bouchée à sa partie ouverte).

Le mélange une fois terminé, on place par petites portions le coton sur la surface du mélange en ayant soin de ne pas

agiter le liquide. Le fulmicoton, en traversant toute la masse, se dissout rapidement et tombe au fond du vase. On recommence l'opération et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout le coton ait été employé. On laisse le vase quelques heures au repos, puis on agite pour rendre le produit homogène. Ce procédé permet d'obtenir très rapidement la solution du coton dans le mélange d'éther et d'alcool. En effet, il se trouve ainsi à la partie supérieure du vase une couche de liquide peu saturée de coton, qui permet toujours d'en dissoudre une nouvelle quantité. Enfin, la solution terminée, on ajoute l'huile de ricin, qui donne à la pellicule laissée par évaporation du collodion plus d'élasticité et plus de tenacité.

On pourrait, si l'on voulait avoir un collodion plus souple encore, ajouter au collodion, ainsi préparé le $^1/_{10}$ de son poids, de térébenthine de Venise.

SIXIÈME OPÉRATION

PERCHLORURE DE FER.

Solution officinale de perchlorure de fer.

Tournure de fer (ou pointes de Paris)...	100
Eau distillée.....	300
Acide chlorhydrique pur à 1,17.....	300
—	
Bioxyde de manganèse granulé.....	300
Acide chlorhydrique à 1,17.....	1200

On fait passer un courant de chlore dans une solution de protochlorure de fer.

On prépare d'abord cette solution.

A cet effet, on traite par l'acide chlorhydrique, étendu de

son volume d'eau distillée, un excès de pointes de Paris. On chauffe légèrement, en ayant soin d'agiter de temps en temps tant qu'il se dégage de l'hydrogène.

On décante la liqueur et on la filtre. On la divise dans un ou plusieurs flacons de Woulf et on y fait passer un courant de chlore lavé à l'eau.

Le courant gazeux doit être continué longtemps. La solution, d'abord d'un vert clair, passe au jaune-rougeâtre. La transformation n'est complète que lorsque la liqueur ne donne plus de précipité par le ferricyanure de potassium.

On chauffe ensuite la liqueur vers 50° sans dépasser cette température (1) et on l'agite à l'air pour chasser l'excès de chlore.

Ce procédé pour chasser le chlore est préférable à celui du Codex, qui consiste à ajouter à la liqueur une quantité suffisante de protochlorure de fer pour absorber le chlore en excès. On n'est, en effet, jamais certain d'avoir enlevé tout le gaz et, d'autre part, si l'on veut atteindre ce point, on risque fort d'ajouter un excès de protochlorure de fer. Il serait encore plus commode, pour atteindre le même but, de diriger dans le produit l'air fourni par une soufflerie hydraulique.

En amenant la liqueur ainsi préparée à marquer 1,26 au densimètre, on a la solution officinale.

Rendement.— Ces proportions donnent environ 1,120 gr. de solution officinale.

Caractères.— La solution officinale ne doit pas dégager de l'hydrogène au contact de la limaille de (HCl), ni décomposer le bromure de potassium (Cl), ni donner de précipité bleu par le ferricyanure de potassium ($FeCl^2$). Elle doit marquer 1,26 au densimètre à +15°. Elle contient alors 26 % de perchlorure de fer anhydre.

(1) Au-dessus de cette température, le produit se décomposerait en acide chlorhydrique et en hydrate ferrique.

SEPTIÈME OPÉRATION.

KERMÈS MINÉRAL.

Le kermès est un mélange à proportions variables de sulfure d'antimoine hydraté et d'antimonite de soude provenant de la décomposition, par refroidissement, de deux sels, dont l'un était une combinaison de soude avec le protoxyde d'antimoine, et l'autre de sulfure de sodium avec le sulfure d'antimoine. Pour le préparer, vous prenez:

Sulfure d'antimoine (Sb^2S^3)...	20 gr.
Carbonate de soude (CO^3Na^2)..	450 —
Eau distillée.....	500 —

avec l'eau et le carbonate de soude cristallisé, on prépare une solution que l'on porte à l'ébullition dans une marmite de fer et à laquelle on ajoute le sulfure d'antimoine finement pulvérisé. On maintient l'ébullition pendant une heure environ. Dès que la température du liquide est descendue à 35° ou à 32° au plus, on le filtre au papier blanc qui ne colore pas les liqueurs, en recueillant dans une terrine de grès le produit filtré.

On recommande généralement de laisser refroidir les liquides aussi lentement que possible. M Méhu a démontré que la beauté du kermès dépendait uniquement de la température à laquelle il se dépose.

Après 24 heures, on verse le tout sur un filtre qui retient le kermès déposé pendant le refroidissement, on lave ce corps à l'eau distillée froide jusqu'à ce que les eaux de lavage ne noircissent plus par l'acétate de plomb ou qu'elles ne laissent plus de résidu à l'évaporation sur une lame de platine.

On égoutte le filtre qui contient le kermès, on l'essore en le laissant séjourner et même en le comprimant légèrement entre des doubles de papier buvard. On le sèche enfin, soit à l'étuve convenablement chauffée, soit à l'air libre enfermé entre deux feuilles de papier à filtrer.

Ce procédé, dû à Cluzel, est celui que le Codex a adopté comme fournissant le plus beau kermès, en même temps que le plus actif; c'est, par conséquent, le seul dont les pharmaciens doivent se servir.

Piderit remplace le carbonate de soude par la potasse caustique liquide, mais employée en moins grande quantité.

Berzélius indique un procédé qui donne une bien plus grande quantité de kermès, mais il est de qualité inférieure et n'est généralement employé que pour la médecine vétérinaire. Ce procédé consiste à fondre dans un creuset trois parties de sulfure d'antimoine (Sb^2S^3) et huit parties de carbonate de potasse (CO^3K^2), puis on reprend la masse, froide et cassée, par l'eau chaude, opérant ensuite d'après le procédé Cluzel. Les eaux-mères et les résidus sont susceptibles de donner de nouvelles quantités de kermès par l'ébullition.

Les réactions effectuées dans ces deux préparations sont fort analogues; je ne parlerai que des réactions qui se passent dans la préparation par voie humide.

Il se forme, par l'ébullition, du sulfure de sodium et une quantité correspondante de protoxyde d'antimoine.

$$3Co^3Na^2 + Sb^2S^3 = 3Na^2S + Sb^2O^3 + 3Co^2$$

Ainsi, après quelque temps de contact à chaud, on trouve dans la marmite quatre corps en présence: le sulfure d'antimoine, le carbonate de soude, le sulfure de sodium et l'oxyde d'antimoine. Les deux sulfures se combinent entre eux, et le sulfosel dissout à chaud un excès de sulfure d'an-

timoine ; de son côté, l'oxyde d'antimoine s'unit à la soude et forme de l'antimonite de soude.

$$Sb^2O^3 + Co^3Na^2 = 2SbO^2Na + Co^2$$

Ces deux combinaisons sont solubles dans des liqueurs très chaudes, mais aussitôt qu'elles se refroidissent, l'affinité n'étant alors plus assez forte entre ces corps, l'excès de sulfure d'antimoine dissous se dépose, accompagné d'une trace de sulfure de sodium et de l'antimonite de soude. C'est ce mélange qui constitue le kermès ; on peut d'ailleurs s'assurer que le kermès est bien un mélange, à l'aide du microscope, qui permet de distinguer parfaitement l'oxyde, du sulfure hydraté.

HUITIÈME OPÉRATION.

PERMANGANATE DE POTASSE.

Potasse caustique.....	40 gr.
Chlorate de potasse pulv.....	20 —
Bioxyde de manganèse pulv....	20 —
Eau.....	Q. S.

On mélange la potasse avec le chlorate de potasse et une petite quantité d'eau. On fait avec ce mélange et le bioxyde de manganèse une pâte homogène, que l'on évapore à sec et avec précaution sur une pelle à feu. On l'introduit dans un creuset couvert que l'on porte au rouge sombre (environ 20 minutes), jusqu'à transformation complète du bioxyde de manganèse en acides manganique et permanganique. La masse verdâtre refroidie et pulvérisée est reprise par 600 gr. d'eau bouillante. On ajoute peu à peu à la liqueur décantée de l'acide azotique, jusqu'à ce qu'une goutte de la solution

produise sur du papier à filtrer un cercle rose passant rapidement au brun, mais ne forme plus une tache verte.

Le manganate est alors changé par l'acide azotique en permanganate ; de plus, l'alcali en excès passe à l'état d'azotate. Le coton et le papier étant très rapidement attaqués par ce corps, on filtre sur de l'amiante ou du coton-verre, et on évapore la liqueur limpide jusqu'à ce qu'elle commence à abandonner des cristaux. Les eaux-mères peuvent fournir une nouvelle quantité de produit. Une nouvelle cristallisation permet de purifier le permanganate de potasse qui se présente alors en cristaux foncés, mordorés, dérivés d'un prisme rhomboïdal droit et que l'on doit sécher à l'abri de toute matière organique, et notamment des poussières atmosphériques.

NEUVIÈME OPÉRATION

EMPLATRE SIMPLE

Litharge en poudre	100
Axonge	100
Huile d'olive	100
Eau commune	200

On chauffe, dans une grande bassine de cuivre, l'axonge, l'huile d'olive et l'eau. Après liquéfaction, on ajoute la litharge par petites portions, attendant toujours, pour en ajouter une nouvelle quantité, que la première ait complètement disparu. De plus, on a soin de la faire passer à travers un tamis et de remuer avec une spatule de bois pour obtenir un mélange exact. On maintient l'eau en ébullition, on agite continuellement les matières avec la spatule jus-

qu'à ce que la masse ait acquis une couleur blanche uniforme, ainsi qu'une consistance solide, ce dont on s'assure en jetant dans l'eau froide une petite quantité d'emplâtre que l'on pétrit avec les doigts. On laisse refroidir la masse jusqu'à ce qu'elle soit maniable. Pour activer le refroidissement, on peut projeter dans la bassine une grande quantité d'eau froide, mais avec précaution. Enfin, tandis que l'emplâtre est encore chaud et mou, on le malaxe et on le roule en magdaléons.

L'emplâtre simple est un savon de plomb obtenu par la saponification au moyen de la litharge, d'un mélange de corps gras.

Se basant sur sa composition, Gélis a préparé l'emplâtre simple en précipitant une dissolution de savon par une solution d'acétate de plomb :

Savon blanc	2
Acétate de plomb cristallisé	1
Eau	80

La réaction qui se passe est très simple et fort analogue à celle qui se réalise dans la première préparation. Il se produit une double décomposition. Les acides gras du savon se combinent à l'oxyde de plomb, tandis que leur base se combine à l'acide du sel de plomb.

Cet emplâtre n'est pas identique à celui qui est obtenu par la première méthode, qui est celle adoptée par le codex. Il est plus sec, plus friable que ce dernier et impropre aux usages pharmaceutiques.

Soubeiran attribue cette différence à ce que l'emplâtre, par double décomposition, est formé par un mélange de sels neutres, tandis que l'emplâtre du codex renferme des sels basiques.

En outre, dans la préparation officinale, on trouve une

petite quantité de glycérine et de l'oléine non saponifiée ; il en reste toujours à l'état de mélange une notable quantité qui assure à la masse une malléabilité qu'on ne saurait trouver dans l'autre produit.

Enfin, on remarquera que dans la formule adoptée par le codex, il entre à la fois deux corps gras, l'axonge et l'huile à parties égales.

L'expérience démontre que l'axonge employée seule donne une masse emplastique visqueuse qui adhère aux doigts quand on veut la rouler en magdaléons. L'huile d'olive, qui donne surtout naissance à de l'oléate de plomb, fait disparaître cet inconvénient, de telle sorte que l'emploi simultané des deux corps gras fournit un emplâtre préférable à celui qui serait formé avec chacun de ces corps pris séparément.

FIN.

Vu et permis d'imprimer :
Le Directeur de l'Ecole,
J.-E.-DIACON.